

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11060355
PUBLICATION DATE : 02-03-99

APPLICATION DATE : 05-08-97
APPLICATION NUMBER : 09210882

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : KAWAI CHIHIRO;

INT.CL. : C04B 41/87 F01L 1/14 H01Q 1/42

TITLE : SILICON NITRIDE COMPOSITE MATERIAL HAVING MULTILAYER STRUCTURE AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a silicon nitride composite material lighter in weight and having a low coefft. of friction.

SOLUTION: The silicon nitride composite material consists of a silicon nitride porous body (support layer) consisting of columnar silicon nitride particles having an average aspect ratio of ≥ 3 and an oxide bonding phase and having 30-70% porosity, $\leq 12 \mu\text{m}$ average pore diameter and $\geq 100 \text{ MPa}$ three-point bending strength and a ceramic, glass or metallic layer (surface layer) having $\geq 20\%$ porosity and $\geq 1 \mu\text{m}$ thickness formed on at least one surface part of the porous body.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-60355

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 4 B 41/87		C 0 4 B 41/87	M
F 0 1 L 1/14		F 0 1 L 1/14	B
H 0 1 Q 1/42		H 0 1 Q 1/42	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-210882	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成9年(1997) 8月5日	(72) 発明者	河合 千尋 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74) 代理人	弁理士 小松 秀岳 (外2名)

(54) 【発明の名称】 多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料とその製法

(57) 【要約】

【課題】 より軽量で摩擦係数が小さい窒化ケイ素複合材料を提供すること。

【解決手段】 平均アスペクト比が3以上の柱状窒化ケイ素粒子と酸化物系結合相からなる、気孔率30%以上70%以下、平均細孔径が12μm以下、3点曲げ強度が100MPa以上の窒化ケイ素多孔体（支持層）と、少なくともその一方の表面部に形成された気孔率が20%以下、厚さが1μm以上のセラミックス、ガラスまたは金属層（表面層）からなることを特徴とする、多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均アスペクト比が 3 以上の柱状窒化ケイ素粒子と酸化物系結合相からなる、気孔率 30% 以上 70% 以下、平均細孔径が $12\mu\text{m}$ 以下、3 点曲げ強度が 100MPa 以上の窒化ケイ素多孔体（支持層）と、少なくともその一方の表面部に形成された気孔率が 20% 以下、厚さが $1\mu\text{m}$ 以上のセラミックス、ガラスまたは金属層（表面層）からなることを特徴とする、多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料。

【請求項 2】 3 点曲げ強度が、 100MPa 以上 1000MPa 以下であることを特徴とする請求項 1 の多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料。

【請求項 3】 表面部の面粗度 (R_a) が $0.3\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料。

【請求項 4】 請求項 1 記載の自動車動弁系に用いるタペットシム。

【請求項 5】 請求項 1 記載のドーム。

【請求項 6】 請求項 1 記載の窒化ケイ素系複合材料の製法であって、セラミックス、ガラスまたは金属の粉末を溶媒に分散させた懸濁液を調整する工程と、平均アスペクト比が 3 以上の柱状窒化ケイ素粒子と酸化物系結合相からなる気孔率 30% 以上 70% 以下の窒化ケイ素多孔体で上記懸濁液を濾過して、該多孔体の少なくとも一方の表面に該粉末のケーキ層を形成する工程と、該ケーキ層を高温で溶融または焼結させて該多孔体の少なくとも一方の表面に気孔率の低いセラミックス、ガラスまたは金属の層を形成する工程を含むことを特徴とする多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料の製造法。

【請求項 7】 ケーキ層を形成する粉末が平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ 以下の窒化ケイ素と酸化物系焼結助剤からなることを特徴とする請求項 6 記載の多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料の製造法。

【請求項 8】 ケーキ層を形成する粉末が SiO_2 系ガラスからなることを特徴とする請求項 6 記載の多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、軽量、高強度、低摩擦特性、高气密性を持つ窒化ケイ素複合材料とその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の環境問題への対応から、自動車関連分野では燃費の向上を図るため、エンジンの軽量化や高効率化のために動弁系等のエンジン材料としてセラミックスを使用する試みがおこなわれている。特に窒化ケイ素系セラミックスは高強度、低比重、低摩擦材料のため最も有望視されている。セラミックス化が有望なエンジン部品の例としては、排気バルブ、タペットシム等がある。これらの材料は、実用時の強度的負荷に耐えるこ

とができれば、軽量であればあるほど燃費向上に対する効果は高い。

【0003】 しかし、緻密な窒化ケイ素系焼結体を用いる限りこれ以上の軽量化はできない。比重を低下させる方法として窒化ケイ素材料を多孔質化することが考えられるが、気孔率の増加に伴い強度が大きく低下することに加え、多孔体であるために上記のような動弁系の摺動部材として使用した場合に摩擦係数が高くなり磨耗や焼き付きを発生させる。

【0004】 セラミックス多孔体の表面部に気孔率の低い層を形成して高強度化する方法も考えられている。例えば、粉体および粉末冶金第 41 巻第 3 号の P 313 ~ P 316 には Al_2O_3 多孔体では Al_2O_3 スラリーを鋳込み法等で表面に堆積後焼成して両面に緻密層を設けてサンドイッチ構造のセラミックスを創製することにより、高強度化に成功した研究もある。

【0005】 しかし、このような従来のセラミックス多孔体を用いた場合、大きな強度向上は達成できない。その理由は以下に説明される。

【0006】 ① Al_2O_3 多孔体に代表される従来のセラミックス多孔体の粒子は球状に近い形状をしている。そのため、表面に気孔率の低い層を形成しても、表面層と支持層の密着強度が充分でないために応力が負荷された時に両層間で剥離が起きやすく結果として十分な強化効果が発揮できない。

【0007】 ② 球状粒子からなる多孔体の細孔形状は同様に球状に近い形状となるため、表面に堆積層を形成する際、支持層の細孔径とほぼ同じ粒径以上の粒子しか堆積させることができない。なぜなら、細孔径以下の粒子は支持層を透過してしまうからである。粒径の大きな粒子は焼結しにくいために緻密化させにくく、結果として表面層の気孔率を十分に低下させることができず十分な高強度化ができない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、軽量で強度が大きく、かつ、表面層が平滑で剥離し難い窒化ケイ素複合材料とその製造方法を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、発明者らは鋭意探求の結果特開平 7 - 500470 号に記載のように支持層として三次元絡み合い構造を持つ柱状窒化ケイ素粒子と酸化物系結合相からなる多孔体を用いることにより、軽量で極めて強度が高く、低摩擦特性を持つ窒化ケイ素系複合材料が得られることを見いだした。

【0010】 すなわち、本発明の構成は特許請求の範囲に記載のとおり窒化ケイ素系複合材料とその製法である。窒化ケイ素系複合材料の基本的な構成は、平均アスペクト比が 3 以上の柱状窒化ケイ素粒子と酸化物系結合

相からなる、気孔率 30%以上 70%以下、平均細孔径が $1.2\mu\text{m}$ 以下、3点曲げ強度が 100MPa 以上の窒化ケイ素多孔体（支持層）と、少なくともその一方の表面部に形成された気孔率が 20%以下、厚さが $1\mu\text{m}$ 以上のセラミックス、ガラスまたは金属層（表面層）からなる、多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料である。

【0011】このような材料は、セラミックスまたは金属の粉末を溶媒に分散させた懸濁液を、該三次元絡み合い構造を持つ柱状窒化ケイ素粒子と酸化物系結合相からなる窒化ケイ素多孔体で濾過して、該多孔体の少なくとも一方の表面にセラミックスまたは金属の粉末のケーキ層を形成し、これを高温で焼結させて該多孔体の一方の表面あるいは両表面に気孔率の低いセラミックスまたは金属の表面層を形成させて得られる。

【0012】すなわち、この窒化ケイ素系複合材料の基本的な製造方法はセラミックス、ガラスまたは金属粉末を溶媒に分散させた懸濁液を調整する工程と、平均アスペクト比が 3 以上の柱状窒化ケイ素粒子と酸化物系結合相からなる気孔率 30%以上 70%以下の窒化ケイ素多孔体で上記懸濁液を濾過して、該多孔体の少なくとも一方の表面に該粉末のケーキ層を形成する工程と、該ケーキ層を高温で溶融または焼結させて該多孔体の少なくとも一方の表面に気孔率の低いセラミックス、ガラスまたは金属の層を形成する工程を含む多層構造を持つ窒化ケイ素系複合材料の製造法である。

【0013】形成する表面の層の厚さは $1\mu\text{m}$ 以上必要である。なぜなら支持層である Si_3N_4 多孔体の表面粗度が R_a で約 $1\mu\text{m}$ であるため、それ未満ではケーキ層が完全に多孔体を覆わず、表面層の気孔率を 20%以下にできない。最大厚さは特に制限がないが、厚すぎると多孔体の軽量性を生かせないため 1mm 以下が好ましい。

【0014】支持層の平均細孔径は $1.2\mu\text{m}$ 以下とする。これを越えるとケーキ層を形成するために使用する粉末の粒径が $3\mu\text{m}$ を越えてしまい、緻密化が起こりにくく、表面層の気孔率を 20%以下にできない。

【0015】表面層の材質としては、金属、ガラス、セラミックスが考えられる。窒化ケイ素系以外の表面層を形成する場合には、その材質が緻密化しやすい条件を選ばばよい。例えば、金属 Al の場合、非酸化性雰囲気では $480\sim 550^\circ\text{C}$ 程度で焼成すればよい。例えば通常のホウケイ酸ガラスの場合、 $600\sim 1400^\circ\text{C}$ 程度である。

【0016】表面層に高い機械的強度を付与して材料全体を高強度化するためには窒化ケイ素が好ましい。窒化ケイ素表面層を形成するには、窒化ケイ素粉末と適量の焼結助剤の混合粉末をケーキ層にすればよい。焼結温度は焼結助剤種によっても若干異なるが、通常は $1500\sim 1800^\circ\text{C}$ 程度でよい。このようにして表面層を形成した多孔体の曲げ強度は、形成前の多孔体と比べて格段

に高くなる。表面層が窒化ケイ素の場合、 JIS1601 に規定された 3点曲げ強度で 100MPa 以上 100MPa 以下の範囲程度の値が得られる。

【0017】表面層に気密性を持たせることを目的とする場合、ガラス粉末のケーキ層を形成後、溶融させれば完全に緻密なガラス層が得られる。この応用として高速の流体と接触する航空機部品の表面処理がある。これを以下に説明する。例えばこのような部品にはレドームと呼ばれるドーム形状に加工したレーダー透過材料が用いられる。レドーム材料として必要な特性は誘電率と誘電損失が小さいことであり、その点で Si_3N_4 多孔体は有望であるが、雨中で高速巡航する場合、水滴が多孔体に侵入してレーダー透過特性を劣化させる場合がある。この対策として例えば特開平 8-164689号に記載のように多孔体表面にガラスを被覆する方法が取られる。ガラス被覆法としては、ガラス粉末の分散液を塗布、焼成したり、エチルシリケートのような金属アルコキシドを塗布、焼成してガラス層を形成するなどがある。しかし、これらの方法では多孔体表面に完全に緻密なガラス層を形成することは困難である。

【0018】なぜなら、上記の方法では、ガラス粉末の分散液や金属アルコキシドを塗布後、焼成する際、溶媒の急激な乾燥によってガラス成分が急激に収縮し、それによってガラス膜にクラックやピンホールが入るためである。基材が多孔体の場合、この現象は著しく、形成したガラス膜の気密性は低い。また、これらの方法では、原料液中のガラス成分が少なく厚いガラス膜を形成できないことも大きな要因である。原料液中のガラス成分を多くすると、塗布時にムラができ表面に均一なガラス膜を形成できない。これに対し、本発明の方法を用いると、完全に緻密なガラス膜を均一な厚さで被覆できる。例えば、ホウケイ酸ガラス粉末の懸濁液を調整し、これをドーム形状の多孔体の凸面から凹面に濾過させて、凸面にケーキ層を形成後、これを溶融温度で加熱して溶融させればよい。

【0019】また、このようにして表面層を形成後、試料表面を機械的に研磨することにより、その表面粗度 R_a を $0.30\mu\text{m}$ 以下に小さくすることができる。気孔率が 20%を越えると気孔による凹凸が大きくなるために R_a 値は $0.30\mu\text{m}$ を越えてしまい、摩擦係数を低下させる効果が小さくなる。

【0020】表面層を金属にすると、強度が上がる、摩擦係数が低下する以外に、金属部材との接合性が向上するという利点もある。セラミックスと金属をろうづけ接合する場合、通常はセラミックス表面にメタライズ層を形成して表面を金属化してなじみをよくした後、ろうづけするが、多孔体の場合はメタライズしても表面が金属化しないのでろうづけしても接合強度が弱かった。本発明を用いると、表面をメタライズしなくても直接ろうづけ接合でき、高い接合強度が得られる。

【0021】このようにして作製した多孔体が高強度特性を持つ理由は以下のとおりである。

【0022】すなわち、該支持層は三次元的にお互いに絡み合った柱状結晶からなる構造のため、表面層を形成した場合、表面層との結合が極めて強く、支持層と表面層の界面はいわゆる繊維強化複合材料のような構造になる。応力負荷時のエネルギーは柱状結晶を引き抜くために費される。この結合力のために表面層が剥離しにくい。そのため、従来にはない高強度特性を発揮する。

【0023】これに対して従来のセラミックス多孔体の細孔は球状に近い形状をしている。そのため、表面に気孔率の低い層を形成しても、表面層と支持層の密着強度が充分でないために応力が負荷された時に両層間で剥離が起きやすく結果として充分な強度効果が発揮できない。

【0024】従って、支持層を構成する粒子の平均アスペクト比は3以上必要である。それ未満だと表面層との密着強度が低く、表面層を形成しても強度向上効果が小さい。また、摺動時に表面層が剥離して摩擦係数が大きくなってしまふ。

【0025】支持層の気孔率は30%以上とする。それ未満だと気孔率が低下しても支持層の強度がほとんど上がらない。さらに柱状結晶の引き抜き効果が小さく表面層を形成しても強度向上の効果があまりない。上限は70%である。それを越えると単位体積当たりの柱状結晶の数が少なくなり表面層との結合力が低く表面層を形成しても強度向上効果が小さい。

【0026】

【作用】本発明の窒化ケイ素系複合材料の作用を要約すると支持層がランダムに配列した柱状粒子から構成されるため、形成した表面層との密着強度が大きく、応力負荷時に表面層が剥離することがない。したがって、多孔体であるにも関わらず、極めて強度が大きい。更に、表面層は気孔率が小さい構造であるので面粗度を小さくすることができる。

*

潤滑油 : エンジンオイル (SH10W30)
 相手材 (Ball) : SCM415 (浸炭処理材)
 速度 : 3.2 m/s
 荷重 : 19.6 N
 摺動距離 : 1600000 m

摩擦係数測定とは別に、試料をタベットシムとして鋼製カムシャフトと組み合わせて1500cc排気量のガソリンエンジン車に搭載して10モード燃費を測定した。比較試料として、鏡面研磨した相対密度100%の緻密質Si₃N₄タベットシム (強度1500MPa、比重

*【0027】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明を具体的に説明する。

【0028】(1) 平均粒径0.4μmのα型窒化珪素粉末に平均粒径0.015μmのY₂O₃3粉末を添加した混合粉末を形成密度1.2~1.8g/cm³で成形し、5気圧の窒素中、温度1800℃で2hr焼成して気孔率25~72%、平均細孔径0.07~0.84μmのSi₃N₄多孔体を得た。

10 【0029】比較例として同じα型窒化珪素粉末に平均粒径0.015μmのY₂O₃粉末を5wt%、平均粒径0.05μmのAl₂O₃粉末を3wt%添加した混合粉末を形成密度1.3/cm³で成形し、圧力5気圧の窒素中、温度1700℃で2hr焼成して気孔率50%、平均細孔径0.5μmのSi₃N₄多孔体を得た。

20 【0030】これらの多孔体 (支持層) を90℃の10%HF液に6hr浸漬して粒界相を溶出させて、結晶粒子が分散する状態にした後、500個の粒子について電子顕微鏡により各粒子のアスペクト比 (長さ/直径) を測定し、平均アスペクト比を算出した。

【0031】別途、平均粒径0.3μmのα型窒化珪素粉末に平均粒径0.5μmのAl₂O₃、Y₂O₃、MgO粉末をそれぞれSiNに対し2, 5, 1wt%添加した混合粉末をエタノールに分散させた懸濁液 (濃度は15vol%) を作製し、Si₃N₄多孔体で濾過して、表面にケーキ層を厚さ4μm~2mm形成した。これを窒素中、温度1500℃、圧力1気圧で2hr焼成して表面層を形成したSi₃N₄多孔体を作製した。

30 【0032】これらの試料の表面層形成前後の3点曲げ強度Raを表面粗さ計により測定した。その後、Ball on Disk方式により以下の条件で摩擦試験を行い、摩擦係数を測定するとともに焼き付き状態を調べた。

【0033】

3.24) を用いた。

【0034】結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

表 1

	焼 結 条 件				支 持 層 物 性			
	助 剤 (wt %)		成形 密度 g/cm ³	温 度 (℃)	時間 (hr)	気孔 率 (%)	平均 細孔 径 μ m	アス ペク ト比
	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃						
比較例1	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8
比較例2	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8
実施例1	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8
実施例2	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8
実施例3	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8
実施例4	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8
実施例5	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8
実施例6	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8
実施例7	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8
実施例8	8	0	1.75	1800	2	35	0.1	5
実施例9	8	0	1.8	1800	2	30	0.08	3.2
比較例3	8	0	1.82	1800	2	28	0.07	2.9
実施例10	8	0	1.3	1800	2	70	0.8	7
比較例4	8	0	1.25	1800	2	72	0.84	8
比較例5	5	3	1.3	1700	2	50	0.5	2.2
比較例6	緻密質 Si ₃ N ₄							

【0036】

【表2】

表1つづき

	表 面 層 形 成					曲げ強度 (MPa)	摩 擦 試 験		バ ー ト 性 能	
	表 面 層 物 性						摩 擦 係 数 μ	焼 付 発 生	比 重 (g/ cm ³)	燃 費 (km /l)
	材 質	ケ ー キ 厚 (μ m)	焼 成 後 厚 (μ m)	気 孔 率 (%)	面 粗 度 (Ra)					
比較例1	なし	0.81	216	0.35	アリ	1.6	破壊
比較例2	Si ₃ N ₄	4	2.8	3	0.91	216	0.34	アリ	1.8	破壊
実施例1	Si ₃ N ₄	6	3.2	3	0.28	216	0.20	ナシ	1.6	破壊
実施例2	Si ₃ N ₄	50	26	8	0.07	255	0.11	ナシ	1.61	破壊
実施例3	Si ₃ N ₄	100	55	8	0.01	335	0.05	ナシ	1.62	19.8
実施例4	Si ₃ N ₄	400	222	3	0.01	550	0.03	ナシ	1.70	19.6
実施例5	Si ₃ N ₄	1000	534	8	0.01	580	0.08	ナシ	1.85	18.9
実施例6	Si ₃ N ₄	1900	994	8	0.01	570	0.04	ナシ	2.13	18.3
実施例7	Si ₃ N ₄	2100	1010	3	0.01	570	0.05	ナシ	2.15	18.5
実施例8	Si ₃ N ₄	400	202	3	0.01	888	0.03	ナシ	2.29	18.1
実施例9	Si ₃ N ₄	400	202	3	0.01	998	0.01	ナシ	2.46	17.8
比較例3	Si ₃ N ₄	400	202	3	0.01	625	0.20	アリ	2.55	...
実施例10	Si ₃ N ₄	400	203	3	0.01	130	0.04	ナシ	1.07	破壊
比較例4	Si ₃ N ₄	400	203	8	0.01	102	0.20	アリ	1.00	破壊
比較例5	Si ₃ N ₄	100	55	3	0.01	77	0.31	アリ	1.62	破壊
比較例6					0.01	1500	0.02	ナシ	3.20	16.4

【0037】同表の結果より、アスペクト比が3以上のSi₃N₄多孔体を支持層とし、表面層を形成することにより摩擦係数が低下して焼き付きが起こらず、またタペットシムとして用いると燃費は大きく向上することが分かった。

【0038】(2) 平均粒径2.0 μ mの α 型窒化珪素粉末に平均粒径0.25 μ mのY₂O₃粉末を添加した混合粉末を成形密度1.4~1.6g/cm³で成形し、圧力5気圧の窒素中、温度1850℃で2~12hr焼成して気孔率40~50%、平均細孔径3.0~14 μ mのSi₃N₄多孔体を得た。

【0039】比較として、平均粒径2.0 μ mのSiC粉末に平均粒径0.5 μ mのB₄C粉末を5wt%添加した混合粉末を成形密度1.3g/cm³で成形し、圧力1気圧の窒素中、温度2100℃で2hr焼成して気

孔率50%、平均細孔径0.5 μ mのSi₃N₄多孔体を得た。

【0040】これらの多孔体(支持層)を90℃の10%HF液に6hr浸漬して粒界相を溶出させて、結晶粒子が分散する状態にした後、500個の粒子について電子顕微鏡により各粒子のアスペクト比(長さ/直径)を測定し、平均アスペクト比を算出した。

【0041】別途、平均粒径3.0~5.0 μ mの α 型珪素粉末に平均粒径0.5 μ mのAl₂O₃粉末をSi₃N₄に対し0.2~2.0wt%、Y₂O₃粉末をSi₃N₄に対し5wt%添加した混合粉末をエタノールに分散させた懸濁液(濃度は15vol%)を作製し、Si₃N₄多孔体で濾過して、表面にケーキ層を厚さ400 μ m形成した。これを圧力4気圧の窒素中、温度1700℃で2hr焼成して厚さ200~300 μ mの表面層を

形成した Si_3N_4 多孔体を作製した。

【0042】これらの試料について、表面層形成前後の3点曲げ強度(JIS1601)測定、および Si_3N_4 多孔体(形状は直径30mm、厚さ3mm)の表面を研磨し、表面粗さ計により測定した。その後、Ball *

潤滑油 : エンジンオイル(SH10W30)
相手材(Ball) : SCM415(浸炭処理材)
速度 : 3.2m/s
荷重 : 19.6N
摺動距離 : 1600000m

摩擦係数測定とは別に、試料をタペットシムとして鋼製カムシャフトと組み合わせて1500cc排気量のガソリンエンジン車に搭載して10モード燃費を測定した。比較として、鏡面研磨した相対密度100%の緻密質 Si_3N_4 タペットシム(強度1500MPa、比重3.2 ※

on Disk方式により以下の条件で摩擦試験を行い、摩擦係数を測定するとともに焼き付き状態を調べた。

【0043】

※4)を用いた。

【0044】結果を表2に示す。

【0045】

【表3】

表 2

	焼 結 条 件					支持層物性			
	助 剤 (wt%)		成形 密度 g/cm ³	温 度 (°C)	時間 (hr)	気孔 率 (%)	平均 細孔 径 μm	アス ペク ト比	曲げ 強度 (MPa)
	Y_2O_3	Al_2O_3							
比較例7	8	0	1.6	1850	2	50	3.0	18	155
実施例11	8	0	1.6	1850	2	50	3.0	12	155
実施例12	8	0	1.6	1850	2	50	3.0	13	155
実施例13	8	0	1.6	1850	2	50	3.0	12	155
実施例14	8	0	1.6	1850	2	50	3.0	12	155
実施例15	8	0	1.4	1850	10	55	11.9	12	105
比較例8	8	0	1.4	1850	12	55	12.3	14	100
比較例9	8	0	1.4	1850	12	55	12.3	14	100
比較例10	Si_3N_4 多孔体		1.8	2100	2	50	0.5	1.1	65
比較例11	緻密質 Si_3N_4								

【0046】

【表4】

表2つづき

	表面層形成						曲げ強度 (MPa)	摩擦試験		物性		
	表面層物性							摩擦係数 μ	焼付発生	比重 (g/cm^3)	燃費 (km/l)	
	Si_3N_4 粒径 μ	助 剤 Al_2O_3 量(wt%)	焼成 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	焼成 後厚 (μm)	気孔 率 (%)	面粗度 (Ra)						
比較例7	0.38	155	0.35	アリ	1.6	破壊	
実施例11	3.0	0.2	1700	333	48	0.39	166	0.34	アリ	1.6	破壊	
実施例12	3.0	0.6	1700	300	22	0.32	176	0.34	アリ	1.72	破壊	
実施例13	8.0	1.1	1700	278	19	0.29	200	0.20	ナシ	1.76	18.8	
実施例14	8.0	2.0	1700	202	2	0.02	355	0.04	ナシ	1.79	18.8	
実施例15	3.0	2.0	1700	202	2	0.02	301	0.04	ナシ	1.59	19.6	
比較例8	3.0	2.0	1700	133	45	0.35	102	0.35	アリ	1.55	...	
比較例9	5.0	2.0	1700	302	33	0.32	122	0.33	アリ	1.57	...	
比較例10	3.0	2.0	1700	202	2	0.02	70	0.33	アリ	1.79	破壊	
比較例11							0.01	1500	0.02	ナシ	3.20	16.4

【0047】同表の結果より、アスペクト比が3以上の Si_3N_4 多孔体を支持層とし、表面層を形成することにより摩擦係数が低下して焼き付きが起らず、またタペットシムとして用いると燃費は大きく向上することが分かった。

【0048】(3) 平均粒径0.4 μm の α 型窒化珪素粉末に平均粒径0.015 μm の Y_2O_3 粉末を8wt%添加した混合粉末を形成密度1.6g/cm³で成形し、5気圧の窒素中、温度1800°Cで2hr焼成して

気孔率50%、平均細孔径0.54 μm の Si_3N_4 多孔体を得た。これを図1のドーム形状に機械加工した。

【0049】別途、70wt% SiO_2 -22wt%-8wt% Na_2O 系ガラスを作製、ボールミルにより粉碎し、平均粒径0.9 μm の粉末を作製した。これらをエチルアルコールに分散させて、濃度10g/lの懸濁液を調整した。これを上記ドーム状 Si_3N_4 多孔体外周側の凸面から内周側凹面に濾過させて凸面にガラス粉末のケーキ層を10 μm 形成した。これらを温度1200

℃、0.001気圧の真空中で0.5hr加熱し、室温まで急冷した。急冷後のガラス膜表面をSEM観察した。

【0050】比較例として、同じガラス粉末の懸濁液を濃度10g/l、1g/l、0.1g/lの懸濁液を調整した。これらの懸濁液にドーム状Si₃N₄多孔体を10分浸漬して、引き上げ、温度1200℃、1気圧の大気中で0.5hr加熱し、室温まで急冷した。この工程を複数回繰り返した後のガラス膜表面をSEM観察*

表 3

	焼 結 条 件					支 持 層 物 性			
	助 剤 (wt%)		成形 密度 g/cm ³	温 度 (℃)	時 間 (hr)	気孔 率 (%)	平均 細孔 径μm	アス ペク ト比	曲げ 強度 (MPa)
	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃							
実施例16	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8	216
比較例12	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8	216
比較例13	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8	216
比較例14	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8	216
比較例15	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8	216
比較例16	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8	216
比較例17	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8	216

【0054】

20 【表6】

表3つづき

	表 面 層 形 成							電波 透過 率 (%)
	表 面 層 物 性							
	材 質	方 法	懸濁液 濃度 (g/l)	ケーキ 厚 (μm)	塗布 回数	焼成 後厚 (μm)	SEM 観察 クラック	
実施例18	ガラス	本 法	10	10	…	5	なし	75
比較例12	ガラス	引上げ	10	…	1	2	あり	45
比較例13	ガラス	引上げ	1	…	1	0.4	あり	40
比較例14	ガラス	引上げ	0.1	…	1	0.09	なし	25
比較例15	ガラス	引上げ	10	…	3	6	あり	47
比較例16	ガラス	引上げ	1	…	10	4	あり	42
比較例17	ガラス	引上げ	0.1	…	50	5.0	あり	40

【0055】同表の結果より、本法により表面ガラス層を形成することにより、気密性が高くなり、電波透過率は大きく向上することが分かった。また、浸析するのみで濾過していない引き上げ法のものは表面が緻密にならないため、耐湿試験により、試料内部に水分が浸透し、このため電波透過率が本法に比べ顕著に低いことが分かった。

【0056】(4) 平均粒径0.4μmのα型窒化珪素粉末に平均粒径0.015μmのY₂O₃粉末を8wt% 40 添加した混合粉末を形成密度1.6g/cm³で成形し、5気圧の窒素中、温度1800℃で2hr焼成して気孔率50%、平均細孔径0.54μmのSi₃N₄多孔体を得た。

【0057】比較例として、平均粒径2.0μmのSiC粉末に平均粒径0.5μmのB₄C粉末を5wt%添加した混合粉末を形成密度1.3g/cm³で成形し、圧力1気圧の窒素中、温度2100℃で2hr焼成して気孔率50%、平均細孔径0.5μmのSi₃N₄多孔体を得た。

*した。

【0051】これらの試料を恒温槽に入れ、ガラス膜を形成した面のみを500℃、湿度85%の条件で1hr暴露した後、25GHzの周波数で電波透過率を測定した。

【0052】結果を表3に示す。

【0053】

【表5】

【0058】これらの多孔体(支持層)を90℃の10%HF液に6hr浸漬して粒界相を溶出させて、結晶粒子が分散する状態にした後、500個の粒子について電子顕微鏡により各粒子のアスペクト比(長さ/直径)を測定し、平均アスペクト比を算出した。

【0059】別途、平均粒径3.0μmのAl粉をエタノールに分散させた懸濁液(濃度は15vol%)を作製し、上記多孔体で濾過して、表面にケーキ層を厚さ400μm形成した。これを圧力4気圧の窒素中、温度1700℃で2hr焼成して厚さ200μmの表面層を形成したSi₃N₄多孔体を作製した。

【0060】これらの試料について、表面層形成前後の3点曲げ強度(JIS1601)測定、およびSi₃N₄多孔体(形状は直径30mm、厚さ3mm)の表面を研磨し、表面粗度Raを表面粗さ計により測定した。その後、Ball on Disk方式により以下の条件で摩擦試験を行い、摩擦係数を測定するとともに焼き付き状態を調べた。

50 【0061】

13

潤滑油 : エンジンオイル (SH10W30)
 相手材 (Ball) : SCM415 (浸炭処理材)
 速度 : 3.2 m/s
 荷重 : 19.6 N
 摺動距離 : 1600000 m

14

摩擦係数測定とは別に、試料をタベットシムとして鋼製 * 4) を用いた。
 カムシャフトと組み合わせて1500cc排気量のガソリンエンジン車に搭載して10モード燃費を測定した。
 比較として、鏡面研磨した相対密度100%の緻密質Si₃N₄タベットシム (強度1500MPa、比重3.2 * 10

【0062】結果を表4に示す。

【0063】

【表7】

表 4

	焼 結 条 件					支持層物性			
	助 剤 (wt%)		成形 密度 g/cm ³	温 度 (℃)	時 間 (hr)	気孔 率 (%)	平均 細孔 径μm	アス ペク ト比	曲げ 強度 (MPa)
	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃							
実施例17	8	0	1.6	1800	2	50	0.5	8	218
比較例18	SiC多孔体		1.8	2100	2	50	0.5	1.1	65
比較例19	緻密質Si ₃ N ₄								

【0064】

【表8】

表4つづき

	表 面 層 形 成						摩 擦 試 験		タベットの性能	
	表 面 層 物 性						曲げ 強度 (MPa)	摩擦 係数 μ	比重 (g/cm ³)	燃費 (km/l)
	材質	ケーク 厚 (μm)	焼成 後厚 (μm)	気孔 率 (%)	面粗度 (Ra)	面粗度 (Ra)				
実施例17	Al	400	222	3	0.01	277	0.01	ナシ	1.48	20.1
比較例18	Al	400	202	2	0.02	88	0.31	アリ	1.48	破壊
比較例19					0.01	1500	0.02	ナシ	3.20	16.4

【0065】同表の結果より、アスペクト比が3以上のSi₃N₄多孔体を支持層とし、表面層を形成することにより摩擦係数が低下して焼き付きが起こらず、またタベットシムとして用いると燃費は大きく向上することが分かった。

【0066】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ケイ素材料は、軽量で強度が高い材料であるため、例えば低

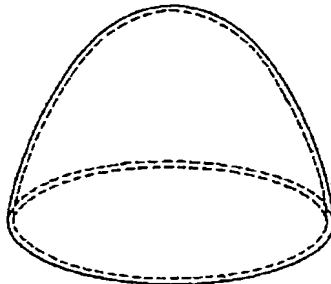
摩擦が要求される摺動部材例えば内燃機関の部材であるタベットシムとして用いると燃費向上の効果が高い。

【0067】一方、支持層表面にガラス層を形成することによって気密性が高くなり、電波透過率も優れているので例えばレドーム材料として効果が著しい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本願発明の一例である実施例12～17で形成したドームの斜視図である。

【図1】



ST AVAILABLE COPY